

Untersuchungen verschiedener Firnisse und Anstrichfarben unter Berücksichtigung ihrer rostschützenden Eigenschaft.

Von Prof. Dr. MAASS und Dr. JUNK, Chemisch-Technische Reichsanstalt¹).

(Eingeg. 15.5. 1922.)

Einleitung.

A. Kurzer Überblick über die während der Kriegszeit hergestellten Ersatzlacke und Firnisse.

Während der Kriegszeit sind unter dem Drucke der damaligen Verhältnisse zahlreiche Kriegsersatzfarben von der heimischen Farbenindustrie hergestellt worden. Bei diesen Farben hat es sich im allgemeinen weniger um den Ersatz der Farbkörper, als vielmehr um den der Anrührmittel gehandelt. Man hat nicht nur versucht, das altbewährte Leinöl durch scheinbar geeignete Zusätze aller Art zu strecken, sondern war infolge der fast vollkommenen Unterbindung ausländischer Leinölzufuhren bald darauf angewiesen, Anstrichfarben ohne Verwendung von Leinöl herzustellen.

Naheliegend war zunächst der Versuch, die Leinölfirnisse durch Lacke, d. h. Auflösungen von Harzen verschiedener Abstammung in flüchtigen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Ölen, zu ersetzen, also flüchtige, fette Lacke oder Lackfirnisse anzuwenden.

Die für die Zwecke der Lackfabrikation zur Verfügung gestellten Mengen an Naturharz wurden zum Teil in der Weise für die Herstellung von Harzfirnissem und Harzlacken benutzt, daß man das Harz in benzolösliche Kalk- oder Zinkseife überführte oder veresterte²). Bei der Sprödigkeit des Harzes ohne genügenden Leinölzusatz haben aber diese Naturharzfirnissem wegen ihrer verhältnismäßig geringen Haltbarkeit nur eine beschränkte Verwendung erlangen können.

Als auch das Naturharz außerordentlich knapp wurde, sah man sich mehr und mehr auf die Verwendung von Kunsthären an. Ein wichtiger Harzkörper für die Fabrikation von Kunsthären ist in dem Cumaronharz gefunden worden. Die Cumaronharzfabrication wurde während der Kriegszeit für die Herstellung feldgrauer Farben und ähnlicher Kriegsanstrichfarben weitgehend gefördert. Als aber im Laufe der Kriegsjahre die Zufuhr von Ölen, besonders des Leinöls, fast völlig unterbunden war, stellten schließlich die Cumaronharzfirnissem nur noch eine Auflösung von Cumaronharzen in Teerölen oder anderen Lösungsmitteln dar. Derartigen Firnissem fehlt aber die wertvolle Eigenschaft des Leinöls, beim Trockenprozeß eine elastische Haut zu bilden. Es zeigte sich daher auch sehr bald, daß solche aus Cumaronharzfirnissem hergestellte Anstrichfarben keine befriedigende Haltbarkeit besaßen. Unter Wasser werden sie beispielsweise weiß und schwammig. Dazu kommt, daß auch der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt der Cumaronharzfirnissem insofern ungünstig ist, als dadurch leicht ein Wiederklebrigwerden der Anstriche bei starker Sonnenbestrahlung eintreten kann. Ein weiterer Nachteil besteht in der leichten Löslichkeit der Cumaronharzfirnissem. Bei der Notwendigkeit mehrfachen Anstrichs konnte man beobachten, daß das Lösungsmittel des zweiten Anstriches den Grundanstrich teilweise wieder auflöst.

Günstiger in ihrem Verhalten als die Cumaronharzfirnissem sind die Phenolaldehydharzfirnissem und -Lacke, welche aber wegen der Knappheit an Formaldehyd während der Kriegszeit in nicht genügend großer Menge hergestellt werden konnten. Der höhere Schmelzpunkt dieser Kunsthäre im Vergleich zu dem der Cumaronharze und die schwierere Löslichkeit zeigen die besonderen Vorteile dieser neuen Rohstoffe.

Während in der Vorkriegszeit fast ausschließlich alkoholösliche Kunsthäre hergestellt wurden, hat man im Kriege auch benzins- und leinöllösliche Fabrikate dargestellt, die für die Lackfabrikation in damaliger Zeit große Bedeutung gewonnen haben. In diesen Harzen hatte man nicht nur einen wertvollen Ersatz für das fehlende deutsche Harz, sondern auch für die Auslandskopalsorten gefunden.

Weiter hat man versucht, als Rohstoff für die Firnis- und Lackfabrikation den Steinkohlen- und Nadelholztee nutzbar zu machen. Wo es nur auf Rostschutzwirkung und nicht auf die Erzielung bestimmter Farbeffekte ankam, hat man an Stelle von Leinölfarben mit günstigem Erfolge Teerlacke benutzt, d. h. eine Auflösung von Steinkohlenteerpech in geeigneten Steinkohlenteerölen. Für die Erzielung buntfarbiger Anstriche war man dagegen auf die Benutzung

der erwähnten drei Kunstprodukte der Kriegsfirnissem und -Lacke angewiesen.

Nach einem besonderen Verfahren war es jedoch gelungen, den Nadelholztee und die daraus gewonnenen Produkte als Bindemittel für die Kriegsersatzfarben erfolgreich zu verwerten. Die so hergestellten Farbanstriche sollen wegen ihres Gehaltes an schweren Nadelholzteeölen eine verhältnismäßig hohe Elastizität besitzen. Ohne Zusatz von trocknenden Ölen ist aber ihre Haltbarkeit beschränkt.

B. Arbeitsplan für die vorliegenden Untersuchungen.

Die Erfahrungen, die man während der Kriegszeit mit derartigen Ersatzanstrichen gemacht hat, haben im allgemeinen wenig befriedigt. Es war nicht gelungen, einen Ersatzfirnissem zu finden, der die anstrichtechnisch so wichtige Haftbildung des Leinöls auch nur einigermaßen ersetzen konnte. Diese Mißerfolge sind in der Hauptsache darauf zurückzuführen, daß man unter den damaligen Verhältnissen nicht in der Lage war, die Eigenschaften der zur Verwendung gebrachten Ersatzvehikel beim Trockenprozeß genügend zu studieren. Inzwischen ist man daher wieder überall zur Verwendung der Leinölfarbanstriche übergegangen.

Das Reichswehrministerium (Abt. Marineleitung) ist trotzdem der Ansicht, daß erneut Untersuchungen über Ersatzfarben aufgenommen werden müßten und hat den Reichsausschuß für Metallschutz mit der Untersuchung beauftragt. Die Marineleitung hat dabei die Aufgabe gestellt, Anstrichfarben unter möglichst weitgehendem Ausschluß ausländischer Rohstoffe herzustellen. Gleichzeitig war darauf hingewiesen worden, in erster Linie solche Anstrichfarben zu berücksichtigen, die auch gleichzeitig als Rostschutzfarbanstriche in Betracht kämen.

Da nun die Marineleitung während der Kriegszeit mit Teerlackanstrichen für besondere Zwecke, z. B. zur Erzielung von Rostschutzwirkungen, gute Erfolge gemacht hat, erschien es zweckmäßig, festzustellen, ob und inwieweit Teeröle als Vehikel für Anstrichfarben geeignet sind. Außerdem war es notwendig, zu untersuchen, wieweit eine Streckung des Leinöls durch geeignete Zusätze möglich ist, ohne die wertvollen Eigenschaften reiner Leinölfirnissem anstreichen zu gefährden.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die aufgenommenen Arbeiten von weitreichender wirtschaftlicher Bedeutung sind, da sie darauf hinauslaufen, an der Einfuhr kostspieliger Rohstoffe zu sparen. Auf Veranlassung der Marineleitung werden die Untersuchungen, an deren Fortgang auch andere Behörden (Eisenbahnzentralamt, Reichspostministerium) lebhaftes Interesse besitzen, unter Mitwirkung der Industrie durchgeführt. In dankenswerter Weise haben sich auf Anregung der Marineleitung die Rüterswerke A.-G., Berlin, und die Chem. Fabr. G. Ruth in Wandsbek an den Arbeiten beteiligt.

Die Bearbeitung der Aufgabe wurde in folgende Gruppen geteilt:

- I. Allgemeine Ausführungen über die Arbeitsweise.
- II. Prüfung von Firnissem.
1. Teerfirnissem (Rüterswerke A.-G., Berlin).
2. Leinölfirnissem Imprex F. 1850 Chem. Fabr. G. Ruth,
3. Firnis Imprex Temperol Wandsbek.
- III. Prüfung verschiedener Anstrichfarben, deren Vehikel besteht aus:
1. Teerfirnissem (Rüterswerke A.-G., Berlin)
2. Leinölfirnissem Imprex F. 1850 Chem. Fabr. G. Ruth,
3. Firnis Imprex Temperol Wandsbek.
- IV. Prüfung der Anstrichfarben unter II und III auf Rostschutzwirkung.

Zum Vergleich der mit den genannten Anstrichstoffen durchgeführten Untersuchungen wurden beste Leinölfirnissem oder Leinölfarben denselben Prüfungsbedingungen unterzogen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Dolezaleksche Lösungstheorie.

Von Prof. Dr. K. HERRMANN, Charlottenburg.

(Schluß von Seite 351.)

Wenden wir uns nun zu der anderen Kategorie von Lösungen, welche, wie oben bei der Heranziehung der Wärmevorgänge ange deutet wurde, eine negative Wärmetönung zeigen. Wenn eine positive Wärmetönung den von selbst eintretenden Vorgang einer Verbindung anzeigt — wie ja das Berthelotsche Prinzip behauptet, das trotz seiner Korrektion durch van 't Hoff auch heute noch dem Chemiker als ziemlich zuverlässiges Erkennungsmittel für chemische Verbindungs vorgänge dient —, so wird der chemische Instinkt beim Be merken negativer Wärmetönung den freiwilligen Zerfall einer bereits anwesenden Verbindung vermuten. Worin sollte diese aber bestehen? Es bleibt keine andere Möglichkeit, als die Annahme von Verbindungen, die bereits in den reinen Ausgangsstoffen bestehen. Als solche kommen

¹⁾ Mitteilungen des Reichsausschusses für Metallschutz bei der Chem. Techn. Reichsanstalt.

²⁾ Privatmitteilung der Chem. Fabrik G. Ruth, Wandsbek.

aber nur Verbindungen zwischen den gleichartigen Molekülen in Frage, also das, was der Chemiker unter „Polymerisation“ oder „Assoziation“ versteht. Wir haben also bei manchen Stoffen nicht nur einfache Moleküle, „Monomole“, sondern auch „Bimole“ vor uns. Aus denselben Gründen der Vereinfachung, wie oben, nehmen wir höhere Komplexe, etwa dreifache, einstweilen nicht an. Es ist bekannt, daß bei vielen Anormalitäten der physikalischen Chemie mit solchen Komplexen gerechnet wird: Anormale Siede- und Gefrierpunktänderung, anormale Dampfdichten, Abweichungen von der Eötvöschen Regel u. a. m.

Nun ist ohne weiteres klar, daß, wenn man eine reine Flüssigkeit als ein Gemisch von Mono- und Bimolen auffaßt, die Zusammensetzung — bei konstanter Temperatur — eine bestimmte sein muß, d. h. die Anzahl der Bimole ist durch die der Monomole gegeben. Es versteht sich, daß auch hier wieder das Massenwirkungsgesetz anzuwenden ist, es gilt (in genauer Analogie zur elektrolytischen Dissoziation):

$$(8) \quad x'_{11} = K \cdot x_1^2,$$

worin x'_{11} den Molbruch der Bimole in der ersten Flüssigkeit x_1 , den Molbruch der Monomole und K wieder eine Massenwirkungskonstante bedeutet. Gießen wir nun eine andere Flüssigkeit, durch den Index 2 gekennzeichnet, hinzu, von der wir, als für diese Kategorie von Lösungen bestimmend, annehmen, daß sie zur anderen Komponente chemisch indifferent und selbst nur monomolig ist, so müssen sich jetzt die gestrichelten Molbrüche der reinen Komponente ändern, da ja die Summe aller Moleküle um die Zahl der zugesetzten indifferenten vergrößert wird. Dieser Vorgang ist durchaus der Volumenvergrößerung eines dissoziierenden Gases zu vergleichen, welche bekanntlich die Dissoziation vergrößert. Die Zahl der Bimole nimmt also ab, und zwar in übersichtlicher Weise nach dem Massenwirkungsgesetz. Und hiermit ist die negative Wärmetönung erklärt.

Die genaue Molekularkonstitution derartiger Lösungen kann aber auch hier erst wieder ergründet werden, unter Zuhilfenahme des oben hervorgehobenen Dolezalekschen Gedankens, nämlich der Additivität der Eigenschaften nach der Mischungsregel, unter Auffassung des scheinbar „binären“ Gemisches als eines tatsächlich „ternären“. Dann gilt wieder vorstehende Gleichung, die unter Verwendung der hier notwendigen Indizes dann lautet:

$$(9) \quad s = s_1 \cdot x_1 + s_{11} \cdot x_{11} + s_2 \cdot x_2.$$

Die Überlegungen, die nun hier anzuschließen sind, stellen etwas höhere Anforderungen als beim vorigen Fall. Als wesentliche Schwierigkeit ist zu beachten, daß die Eigenschaft der ersten Komponente hier als zusammengesetzt aus den Eigenschaften der Mono- und Bimole angesehen werden muß. Für verschwindendes x_2 geht nämlich die Gleichung (9) in die Gleichung (10) für die reine erste Komponente über:

$$(10) \quad s' = s_1 x_1 + s_{11} x'_{11}.$$

Es müssen also vorerst die Eigenschaften der Mono- und Bimole für sich festgestellt werden.

Indessen sind diese Schwierigkeiten auch hier zu überwinden. Es läßt sich wieder ein einfacher Zusammenhang der „wahren“ Molbrüche mit den „analytischen“ Molbrüchen finden und die Molekularkonstitution ist unter diesen Gesichtspunkten in ähnlichem Vorgehen zu ergründen wie bei den vorher behandelten, Verbindung bildenden Lösungen. Wir verzichten der Kürze halber auf die Wiedergabe des mathematischen Gedankenganges sowie der Darlegung der Versuche und zeigen am Beispiel der Lösung Benzol-Tetrachlorkohlenstoff die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment durch die Fig. 3,

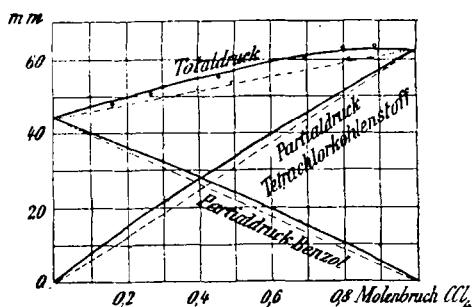


Fig. 3.

die einer Arbeit von A. Schulze entnommen ist und die als gut bezeichnet werden darf.

Auch bei dieser Art von Lösungen ist nun, nachdem die Molekularkonstitution aus den Dampfdrücken ergründet ist, die Verfolgung irgendeiner anderen Eigenschaft — etwa der Dichte — mit Hilfe von Gleichung (9) möglich. Es zeigt sich auch hier eine hinreichende Übereinstimmung. Wir verzichten jedoch auf die Wiedergabe von Figuren. Als Gemische dieser Kategorie sind zu nennen: Benzol-Toluol, Benzol-Aceton, Benzol-Stanichlorid, Benzol-Nitrobenzol, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Äthyläther-Aceton, Äthyläther-Nitrobenzol, Äthyläther-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff-Äthylacetat.

Es ist nun einzusehen, daß die bis jetzt betrachteten Kategorien von Lösungen nur die denkbar einfachsten Fälle darstellen:

1. Zwei Flüssigkeiten, die nur Monomole enthalten und keine Verbindung eingehen (Beispiel: Benzol-Äthylchlorid).

2. Zwei Flüssigkeiten mit nur Monomolen, die aber eine Verbindung bilden (Beispiel: Äthyläther-Chloroform).

3. Zwei Flüssigkeiten, von denen die eine monomolig, die andere bimolig ist, die aber keine Verbindung miteinander eingehen (Beispiel: Benzol-Tetrachlorkohlenstoff).

Ersichtlich sind die Möglichkeiten, was schon angedeutet wurde, noch ungeheuer zahlreich. Schalten wir von unserer Betrachtung überhaupt alle elektrolytisch dissoziierenden Flüssigkeiten von vornherein aus, so daß Lösungen von Säuren, Wasser u. a. überhaupt wegfallen, dann bleiben für die thermischen Dissoziationen bei unterschiedlichen Komponenten außer Bimolen immer noch die Möglichkeiten von dreifachen, vierfachen und höheren komplexen Polymerisationen in den reinen Flüssigkeiten übrig. Für jeden Zerfall ist eine andere Massenwirkungskonstante wirksam. Wenn nun die Indifferenz nicht vorhanden ist, dann können bei den sich bildenden Verbindungen noch die mannigfaltigsten stöchiometrischen Zahlenverhältnisse auftreten. Man sieht, daß die wirklich quantitative Ergründung der Molekularkonstitution von Lösungen vor der Hand als ein kaum erreichbares Ziel angesehen werden muß, und daß die Dolezalekschen Berechnungen der einfachsten Fälle nur einen Anfang darstellen. Die Durchsichtigkeit des Bildes und die glatte Verfolgbarkeit der mathematischen und chemischen Gedankengänge dürfte bei komplizierteren Gemengen bald verschwinden.

Dies zeigt sich schon bei einem Fall, den Dolezalek noch bei Lebzeiten mit einem seiner Schüler, M. Schulze, experimentell und theoretisch behandelt hat, und dessen Veröffentlichung erst nach seinem Tode erfolgt ist, der Lösung Äthyläther-Bromoform. Der Äthyläther ist monomolig, das Bromoform bildet Bimole, und in Lösung gehen beide Flüssigkeiten eine äquimolare Verbindung ein. Auch hier ist aber die Übereinstimmung zwischen Experiment und den Berechnungen eine vorzügliche.

Bei der bisherigen Betrachtung haben wir die Berücksichtigung der beiden Faktoren, die in der physikalischen Chemie bei allen Vorgängen von tiefgehendem Einfluß sind, nämlich Temperatur und Druck, außer acht gelassen, oder vielmehr, wir haben den Lösungsvorgang in isothermer und isopiastischer Form vorgenommen. Die Verwendung des Massenwirkungsgedankens läßt aber von vornherein auf eine erhebliche Beeinflussung der Molekularkonstitution durch beide Faktoren schließen. Wir können nach dem Prinzip von Le Chatelier-Braun qualitativ, nach der van't Hoffschen Reaktionsisochore sogar quantitative Aussagen über den Einfluß der Temperatur, die wir zunächst in Betracht ziehen wollen, machen.

In den beiden wesentlichen Fällen (2 und 3 siehe oben) handelt es sich — sowohl bei der Verbindung wie bei der Polymerisation — um exotherme Prozesse, denn die Endothermität im letzteren Falle wird ja gerade durch den Zerfall der assoziierten Moleküle hervorgerufen. Bei Steigerung der Temperatur muß also sowohl die Zahl der Verbindungsmoleküle als auch die Zahl der Polymeren abnehmen. Bei genügender Steigerung der Temperatur ist sogar damit zu rechnen, daß schließlich alle Assoziationen verschwinden und nur noch Monomole vorhanden sind, sowie daß alle Verbindungen sich auflösen, und wir schließlich das vor uns haben, was wir oben als reines Ge mist definierten.

Unter diesen Gesichtspunkten sind nun von Dolezalek bei fast allen untersuchten Lösungen stets mehrere Temperaturen berücksichtigt worden. Fassen wir z. B. die Dampfdruckkurven ins Auge, so ist zu erwarten, daß die konkav Ausbauchung, die bei Verbindungsbildung, und die konvexe, die beim Zerfall von Polymolen auftritt, sich mit steigender Temperatur immer mehr abflachen werden, eine Erwartung, die in allen Fällen ausnahmslos bestätigt wird. Oberhalb einer für jede binäre Lösung charakteristischen Temperatur wird also dauernde Geradlinigkeit eintreten, d. h. Errechenbarkeit des Totaldrucks nach der Mischungsregel. Selbstverständlich kann ein früh auftretender Siedepunkt einer Komponente dem weiteren Verfolg der Beobachtungen Halt gebieten. Dolezalek hat sich mit der qualitativen Bestätigung seiner Erwartungen begnügt. Zum quantitativen Verfolg wäre die Messung der Mischungswärme und ihres Ganges mit der Temperatur notwendig, dann könnte auch mit Hilfe dieser und der van't Hoffschen Reaktionsisochore der Gang von K und damit die molekulare Konstitution für jede Temperatur bestimmt werden.

Umgekehrt zeigt sich, daß Gemische, wie z. B. Benzol-Äthylchlorid, welches für Zimmertemperatur und höhere Temperaturen additive Eigenschaften aufweist, bei tiefer werdender Temperatur seine Geradlinigkeit verliert, und zwar offenbar aus dem Grunde, weil Äthylchlorid alsdann bimolig wird.

Im Zusammenhang mit den Temperatureinflüssen ist einer Eigenschaft zu gedenken, die eine Sonderstellung einnimmt, nämlich der spezifischen Wärme. Führt man einem Gemenge Wärme zu, so müßte es sich nach dem Dargelegten so erwärmen, wie der anwesenden Menge jeder Molekülart multipliziert mit ihrer spezifischen Wärme entspricht. Diese Rechnung ist aber zu korrigieren, denn ein Teil der zugeführten Wärme wird verbraucht, um einen Teil der Verbindung zu spalten, wobei wir hier an die Verbindung bildenden Lösungen denken, und darum scheint die spezifische Wärme wesentlich größer, als es nach der Mischungsregel (Gleichung 7) zu erwarten wäre. Diese

„chemische Wärme“ kann sogar relativ erheblich größer sein als die gewöhnliche „physikalische“ spezifische Wärme, und so kommt es, daß, wenn man den Temperaturgang der spezifischen Wärme untersucht, bei tieferen Temperaturen die spezifische Wärme des Gemenges größer ist als bei höheren.

Ganz besonders interessante Einblicke in die molekularen Verhältnisse gestatten die Untersuchungen, die sich auf den Einfluß des Druckes erstrecken. Dies ist in einer Arbeit von Dolezalek zusammen mit seinem Schüler F. Speidel vorgenommen, in welchem die Kompressibilität der oben charakterisierten drei Kategorien von binären Mischungen untersucht ist. Gefordert wird von der Theorie wieder Additivität, wenn alle vorhandenen Molekülarten berücksichtigt werden. In der Tat läßt sich die Kompressibilität bei dem als Paradiagramm dienenden Gemisch Benzol-Äthylchlorid als geradlinig verlaufend aus den Kompressibilitäten der Komponenten berechnen.

Bei Ätherchloroform — als Verbindungsgemisch — erhält man eine konkav gegen die Abszissenachse gekrümmte Kurve, bei Benzol-Tetrachlorkohlenstoff — Assoziationsgemisch — ist die Kurve gegen die Abszissenachse konkav. Beide Arten von Krümmungen lassen sich aus der Theorie voraussehen, doch möge der Leser hier lieber auf die Originalarbeit verwiesen werden, da eine übersichtliche Darstellung der Gedankengänge an dieser Stelle zu viel Raum beanspruchen würde.

Dolezalek hat, ohne dies jedoch intensiver zu verfolgen, in einer seiner ersten Arbeiten die Anwendung seiner Theorie auf die Frage der Gaslöslichkeiten versucht, was hier nur erwähnt werden möge. Ebenso möge nur erwähnend hingewiesen werden auf die Ausdehnungsmöglichkeit der Anschaubungen auf feste Gemische und Lösungen, d. h. insbesondere Metallegierungen, was im ausgedehnteren Maße in Amerika vorgenommen ist.

In welcher Weise hängt nun die Dolezaleksche Theorie mit anderen modernen Anschaubungen auf demselben Gebiete zusammen? Welche Einwände lassen sich gegen sie erheben, und was läßt sich sonst darüber sagen?

Zunächst muß erwähnt werden, daß der Gedanke, für die Abweichungen der Eigenschaftskurven von den Mischungsregeln Assoziationen und Verbindungsbildung heranzuziehen, schon mehrfach vor Dolezalek als Vermutung ausgesprochen wurde. Der Name Ostwalds ist hier vorweg zu nennen, und auch v. Zawitzki hat den Gang seiner Messungen so gedeutet. Dolezalek gebührt jedoch das Verdienst, über diese qualitative Vermutung hinaus als erster wirklich quantitative Angaben über den Molekularzustand gegeben zu haben, indem er unter erlaubten vereinfachenden Annahmen in eleganter mathematischer Form vorging. Er hat sich dabei mehr von chemisch-visuellem Instinkt, als von den grundlegenden thermodynamischen Erkenntnissen leiten lassen, wenn auch ein gelegentlicher Ausblick auf die Thermodynamik nicht fehlt.

Noch zu seinen Lebzeiten hat jedoch sein Assistent, Dr. Cassel, auf den engen Zusammenhang der Dolezalekschen Anschaubungen mit den thermodynamischen Prinzipien hingewiesen. Es zeigt sich nun, daß, wie sich aus der zweckmäßigen Verwendung des thermodynamischen Potentialbegriffes ergibt, der Gedanke der Additivität — wenigstens für die thermodynamischen Eigenschaften — mit dem Gedanken des Massenwirkungsvorgangs innerlich verknüpft ist. Insoweit ist auch ein enger Zusammenhang — nicht Identität — mit der Theorie der Lösungen vorhanden, die von Planck gegeben und in seiner Thermodynamik ausführlich dargelegt sind. Infolgedessen richtet sich auch ein Teil der Angriffe, und zwar gerade der wichtigste, gleichzeitig gegen die Plancksche und die Dolezaleksche Theorie, was bei hinreichender Heranziehung der Thermodynamik mehr zum Ausdruck kommen würde. Es mangelt jedoch an Platz, ausführlich darauf einzugehen, und es sei deshalb nur ein schwerwiegender Einwand erwähnt, der noch bei Lebzeiten von Dolezalek, und zwar schon in früheren Stadien der Entwicklung der Theorie von Washburn gemacht worden ist. Dieser Forscher wies darauf hin, daß bei Flüssigkeiten, die nur eine begrenzte Mischbarkeit zeigen, also zwei Phasen nebeneinander bilden, ein Widerspruch gegen die Theorie vorhanden ist. Der Partialdampfdruck jeder Komponente muß nämlich nach thermodynamischen Gesetzen über jeder Phase der gleiche sein, da sonst automatisch Entmischung eintreten würde. Andererseits wird aber von der Theorie, und zwar sowohl von der Dolezalekschen wie von der Planckschen, ein eindeutiger Zusammenhang der Partialdampfdrucke mit den Konzentrationen verlangt, der offenbar bei partiell mischbaren Flüssigkeiten nicht vorhanden ist. Doch scheint es, als ob aus diesem Dilemma auch ein Ausweg gefunden werden kann.

Die frühesten Einwände gegen Dolezaleks Vorstellungen sind jedoch von seiten molekular-kinetisch orientierter Forscher erfolgt, und der Kernpunkt der Kontroverse, die immer noch nicht ausgetragen ist, läßt sich vielleicht folgendermaßen formulieren.

Während die Dolezaleksche Theorie behauptet, daß jede Wärmetönung und jede Volumenveränderung beim Mischen auf eine Veränderung der Molekülzahl und damit eine Änderung des Molekularzustandes zurückzuführen ist, argumentiert der kinetische Gedankengang — vorwiegend van Laars und van der Waals — etwa so: Selbst bei monomoligen und keine Verbindung eingehenden Flüssigkeiten ist es denkbar, daß eine Wärmetönung eintritt, denn die Kräfte, welche den flüssigen Aggregatzustand bedingen, und in den bekannten Konstanten der van der Waalsschen Gleichung ihren Ausdruck finden, sind bei allen Stoffen verschieden. Nur in ganz wenigen Ausnahmen erfüllen diese Konstanten die Bedingungen gewisser mathematischer

Verhältnisse, so daß dann auch nach der kinetischen Theorie keine Mischungswärme zu erwarten ist.

Diesen Gedankengängen im wesentlichen folgend, ist das von R. Kremann verfaßte Buch: „Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische“ geschrieben. Jedoch bemüht sich auch dieser Forscher den Verdiensten Dolezaleks in weitem Maße gerecht zu werden.

In diesem Zusammenhang möge auf folgendes hingewiesen werden. Wenn schon reine Flüssigkeiten als ein Gemisch von Einzel- und Doppelmolekülen — unter Umständen noch höheren Komplexen — aufgefaßt werden müssen, so treten ganz ersichtlich bei Betrachtungen der Temperatureinflüsse auf irgendwelche Eigenschaften zunächst einmal die Änderungen der Molekularkonstitution mit der Temperatur, wie sie sich durch den Gang der Massenwirkungskonstante mit der Temperatur ausdrücken, also chemische Ursachen in den Vordergrund. Die Frage nach dem Temperaturgang der Eigenschaften der Monomole für sich und der Bimole für sich, ist eine andere, rein physikalische. Die Dolezaleksche Anschaubung will die Möglichkeit oder auch die Wahrscheinlichkeit eines solchen physikalischen Temperatureinflusses nicht leugnen. Vor der Hand aber scheint es nicht angebracht, darüber viel zu theoretisieren, nachdem man weiß, daß man es, auch bei reinen Flüssigkeiten, mit mehreren Sorten von Molekülen zu tun haben kann.

Letzten Endes aber ist der Kern der Frage vielleicht überhaupt ein ganz anderer, nämlich der nach der Natur der Valenzkräfte. Sind die Kräfte, welche sich beim Eingehen chemischer Verbindungen betätigen, und jene, welche beim Übergang eines Dampfes in den flüssigen Aggregatzustand oder bei der Kristallbildung wirksam sind, dieselben, oder sind sie generell verschieden? Diese Frage, die heute mehr als je das Denken der Physik und Chemie beherrscht, würde mit ihrer Beantwortung auch auf dem Gebiet der Lösungen eine Entscheidung und vermutlich eine nahe Verwandtschaft der entgegengestehenden Anschaubungen bringen.

Zur Orientierung und zum tieferen Eindringen in den Inhalt der Theorie mögen die folgenden Originalabhandlungen genannt werden, die auch im wesentlichen bei der Abfassung dieses Referats benutzt wurden:

F. Dolezalek, *Ztschr. f. physik. Chem.* 64, 727 [1908]; 71, 191 [1910]. — W. Deutschmann, *Dissertation Berlin* 1911. — A. Schulze, *Ztschr. f. Elektrochem.* 18, 77 [1912]. — F. Dolezalek und A. Schulze, *Verh. d. d. physik. Ges.* 14, 1091 [1912]; *Ztschr. f. physik. Chem.* 83, 45 [1913]. — Dolezalek und F. Speidel, *Ztschr. f. physik. Chem.* 95, 385 [1920]. — Dolezalek und M. Schulze, *Ztschr. f. physik. Chem.* 97, 388 [1921].

[A. 106.]

Auslandsrundschau.

Eine erfreuliche Äußerung einer bisher deutschfeindlichen amerikanischen technischen Zeitschrift.

Von Dr. Franz Meyer, Heidelberg.

Die angesehene amerikanische Zeitschrift „Chemical and Metallurgical Engineering“ hatte meinen in der „Chemischen Industrie“ unter der Überschrift: „Das Land der großen Gegensätze“ veröffentlichten Vortrag über amerikanische Reiseeindrücke in einem gerade nicht sehr freundlichen Ton besprochen. Da die Besprechung mehrere Irrtümer infolge fehlerhafter Übersetzung und Unterstellungen enthält, die nur darauf zurückzuführen sein könnten, daß der Kritiker gegen alles Deutsche voreingenommen ist, hatte ich mich in einem Privatbrief an einen Schriftleiter der Zeitschrift, den ich vor vielen Jahren in seiner Eigenschaft als alter Zürcher Korpsstudent in New York kennen gelernt habe, mit dem Ersuchen gewandt, die Irrtümer und die daraus gezogenen falschen Schlüssefolgerungen richtigzustellen.

In seiner Antwort vom 15. Mai bekennst sich der betreffende Herr zu der Urheberschaft. Er sendet mir damit einen Durchschlag eines Leitartikels, den er als Berichtigung für die nächste Ausgabe seiner Zeitschrift geschrieben hat. Da der Aufsatz, im Gegensatz zu der Besprechung, nach Inhalt und Ton geeignet ist, die Wiederherstellung der früheren guten Beziehungen zwischen den amerikanischen und deutschen Chemikern zu fördern, veröffentliche ich ihn in möglichst wortgetreuer Übersetzung:

„In unserer Ausgabe vom 8. März besprachen wir „Eines deutschen Chemikers Ansicht über die Verhältnisse in Amerika“. Es handelte sich um einen Vortrag, den er in Deutschland nach seinem Besuch der Vereinigten Staaten gehalten hat, und jetzt schreibt er uns, um gegen unsere Besprechung zu protestieren. Er sagt, daß wir einige seiner Beobachtungen falsch übersetzt haben. Wir haben den Vortrag verlegt, aber wir sind bereit, uns berichtigen zu lassen, da er ein durchaus vertrauenswürdiger Charakter ist.

Die Irrtümer waren nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Sein Protest richtet sich mehr gegen den Ton unserer Besprechung und gegen die Bemerkungen, die wir über die sonderbaren Wege der deutschen Denkungsweise machten. Sein Standpunkt ist, daß die Deutschen fordern, auf Grund ihrer Verdienste in voller Gerechtigkeit (fairness) und ohne das Vorurteil zu beurteilt zu werden, das, wie er glaubt, hier durch „englische und französische Lügen“ hervorgerufen wurde. Der Krieg ist vorüber, und wir sind entschlossen, den Deutschen gegenüber so großmütig zu sein, wie wir können. Wir